

(11)Publication number:

2001-015177

(43)Date of publication of application: 19.01.2001

(51)Int.CI.

HO1M 10/48 H02J 7/10 // H01M 2/02 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number: 11-185607

(71)Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

30.06.1999

(72)Inventor: MAEDA TAKESHI

YANAGIDA KATSUISA

YANAI ATSUSHI

**FUNABASHI ATSUHIRO** NOMA TOSHIYUKI

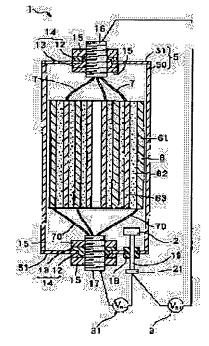
YONEZU IKURO

#### (54) CHARGE AND DISCHARGE CONTROL METHOD FOR SECONDARY BATTERY

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent deterioration of a battery caused by charging and discharging it, in a charge and discharge control method for a secondary battery in which a winding-up electrode is stored in a battery can and electric power generated by the winding-up electrode body can be taken outside from a positive electrode external terminal and a negative electrode external terminal mounted to a battery can.

SOLUTION: In this charge and discharge control method for a secondary battery, a reference electrode 2 independent of a winding-up electrode body 6 is installed in a battery can 5, a potential difference between the reference electrode 2 and an external terminal 16 of a positive electrode and a potential difference between the reference electrode 2 and a negative electrode terminal 17 are always monitored, and when at least either one of the potential differences exceeds a threshold value, charging and/or discharging is stopped.



## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-15177 (P2001-15177A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

識別記号	FΙ			Í	-7J-ド(参考)
	H01M 1	10/44		P	5 G O O 3
	1	10/48		P	5 H O 1, 1
	H 0 2 J	7/10		G	5 H O 1 4
	H 0 1 M	2/02		Z	5 H O 2 9
		4/02		Z	5 H O 3 O
審査請求	未請求 請求項	頁の数 5	OL	(全 10 頁)	最終頁に続く
特願平11-185607	(71)出願人			会社	
平成11年6月30日(1999.6.30)	(72)発明者	前田 丈 大阪府守	:志 :i]市)	京阪本通2丁	
	(72)発明者	柳田 勝 大阪府守	)功 !!]市)	京阪本通2丁	目5番5号 三
	特顏平11-185607	#01M	H01M 10/44 10/48 H02J 7/10 H01M 2/02 4/02 審査請求 未請求 請求項の数5 特願平11-185607 (71)出願人 00000188 三洋電楼 平成11年6月30日(1999.6.30) 大阪府守 (72)発明者 前田 丈 大阪府守 洋電機株 (72)発明者 柳田 勝 大阪府守	H01M 10/44 10/48 H02J 7/10 H01M 2/02 4/02 審査請求 未請求 請求項の数5 OL 特願平11-185607 (71)出願人 000001889 三洋電機株式会 平成11年6月30日(1999.6.30) 大阪府守!1市1 (72)発明者 前田 丈志 大阪府守!1市1 洋電機株式会社 (72)発明者 柳田 勝功 大阪府守!1市1	H01M 10/44 P 10/48 P H02J 7/10 G H01M 2/02 Z 4/02 Z 審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 10 頁) 特願平11-185607 (71)出願人 000001889 三洋電機株式会社 平成11年6月30日(1999.6.30) (72)発明者 前田 丈志 大阪府守! 1市京阪本通2 「 洋電機株式会社内

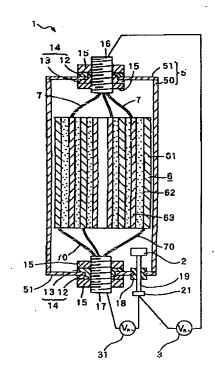
最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】 二次電池の充放電制御方法

## (57)【要約】

【課題】 電池缶5の内部に巻き取り電極体6を収容し、電池缶5に取り付けた正極外部端子16及び負極外部端子17から、巻き取り電極体6が発生する電力を外部に取り出すことが出来る二次電池を対象として、充電及び/又は放電を制御する方法において、充放電に伴う電池の劣化を効果的に防止する。

【解決手段】 本発明に係る二次電池の充放電制御方法においては、電池缶5の内部に、巻き取り電極体6から電気的に独立した参照極2を設置し、参照極2と正極外部端子16の電位差と、参照極2と負極外部端子17の電位差を常時監視して、少なくとも何れか一方の電位差が所定の閾値を超えたとき、充電及び/又は放電を停止する。



弁理士 西岡 伸泰

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液が注入された電池缶(5)の内部に電極体(6)を収容し、電池缶(5)に取り付けた正極外部端子(16)及び負極外部端子(17)から、電極体(6)が発生する電力を外部に取り出すことが出来る二次電池を対象として、充電及び/又は放電を制御する方法であって、電池缶(5)の内部に、電極体(6)から電気的に独立した参照極(2)を設置し、参照極(2)と正極外部端子(16)の電位差と、参照極(2)と負極外部端子(17)の電位差を常時監視して、少なくとも何れか一方の電位差が所定の閾値を超えたとき、充電及び/又は放電を停止することを特徴とする二次電池の充放電制御方法。

【請求項2】 参照極(2)が、リチウム金属、リチウム合金、白金、金、炭素材料、又は金属酸化物によって形成されている請求項1に記載の二次電池の充放電制御方法

【請求項3】 電解液が注入された電池缶(5)の内部に、電池缶(5)から電気的に独立した電極体(6)を収容し、電池缶(5)に取り付けた正極外部端子(16)及び負極外部端子(17)から、電極体(6)が発生する電力を外部に取り出すことが出来る二次電池を対象として、充電及び/又は放電を制御する方法であって、電池缶(5)と正極外部端子(16)の電位差と、電池缶(5)と負極外部端子(17)の電位差の内、少なくとも何れか一方の電位差を常時監視して、該電位差が所定の関値を超えたとき、充電及び/又は放電を停止することを特徴とする二次電池の充放電制御方法。

【請求項4】 電池缶(5)が、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキの施されたステンレス鋼、又はマグネシウム合金によって形成されている請求項3に記載の二次電池の充放電制御方法。

【請求項5】 リチウム二次電池を充放電の対象とする 請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二次電池の充放 電制御方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、円筒型リチウムイオン二次電池の如く、電解液が注入された電池缶の内部に電極体を収容し、電池缶に取り付けた正極外部端子及び負極外部端子から、電極体が発生する電力を外部に取り出すことが出来る二次電池を対象として、充電及び/又は放電を制御する方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】図1に示す如く、円筒型リチウムイオン 二次電池(1)は、筒体(50)の両開口部に封口板(51)(51) を固定して、円筒状の電池缶(5)を構成し、該電池缶 (5)の内部には、正極(63)と負極(61)の間にセパレータ (62)を介在させてなる巻き取り電極体(6)を収容すると 共に、電解液を注入して構成されている。電池缶(5)の 両封口板(51)(51)には、正極外部端子(16)及び負極外部 端子(17)が、封口板(51)を貫通して取り付けられており、巻き取り電極体(6)の正極(63)から伸びる複数本の正極集電タブ(7)が正極外部端子(16)へ接続されると共に、巻き取り電極体(6)の負極(61)から伸びる複数本の負極集電タブ(70)が負極外部端子(17)へ接続されている。

【〇〇〇3】従来、上記如き円筒型リチウムイオン二次電池(1)を対象として、充電や放電を行なう場合は、正極外部端子(16)と負極外部端子(17)の間の電位差を監視して、該電位差が所定の閾値を超えたとき、充電や放電を停止するという、制御が行なわれている。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウムイオン二次電池の充放電においては、正極電位と負極電位はそれぞれリチウムの挿入脱離により変化するが、充電末期や放電末期において、正極又は負極の適正な充放電の電位を超えて充放電が続行されることがあり、これによって、充電時の負極表面にリチウム金属が析出したり、充放電時に相転移により正極結晶構造が崩壊したり、放電時の負極表面上での電解液分解等の副反応により容量劣化が起こり、電池のサイクル特性が劣化するという問題があった。

【0005】そこで、電池缶の内部に参照極を設置して、充電時における負極と参照極の電位差を監視して、充電を制御する方法が提案されている(特開平11-67280号)。ところが、該方法によっても、電池の劣化を効果的に防止することは出来なかった。又、参照極の設置によって、電池の重量が増大して、重量エネルギー密度が低下する問題があった。

【0006】そこで、本発明者らがその原因を究明するべく鋭意研究を行なったところ、上記方法では、充電時の負極の電位のみに基づいて制御を行なっていたので、充電時の正極の結晶構造に伴う変化による劣化を抑制することが出来ず、これによって電池容量が劣化していたこと、並びに、放電末期においても、負極上で電解液等の分解による充放電に関与しない副反応が起こることにより、電池が劣化していたことを究明し、本発明の完成に至った。

#### [0007]

【課題を解決する為の手段】本発明に係る二次電池の充放電制御方法は、電池缶(5)の内部に、電極体(6)から独立した参照極(2)を設置し、参照極(2)と正極外部端子(16)の電位差と、参照極(2)と負極外部端子(17)の電位差を常時監視して、少なくとも何れか一方の電位差が所定の閾値を超えたとき、充電及び/又は放電を停止することを特徴とする。ここで参照極(2)の材質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金、白金、金、炭素材料、又は金属酸化物を採用することが出来る。

【0008】上記本発明の充放電制御方法によれば、参照極(2)と正極外部端子(16)の電位差と、参照極(2)と

負極外部端子(17)の電位差の両方を常時監視して、充電 及び放電を制御するので、充電時における負極表面への リチウム金属の析出、充放電時における正極結晶構造の 崩壊、更には充電時における負極表面上での電解液分解 等の副反応による容量劣化を抑制することが出来、これ によって電池の劣化を効果的に防止することが出来る。

【0009】又、本発明に係る二次電池の充放電制御方法は、電池缶(5)と正極外部端子(16)の電位差と、電池缶(5)と負極外部端子(17)の電位差の内、少なくとも何れか一方の電位差を常時監視して、該電位差が所定の閾値を超えたとき、充電及び/又は放電を停止することを特徴とする。ここで電池缶(5)の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキの施されたステンレス鋼、又はマグネシウム合金を採用することが出来る。上記本発明の充放電制御方法によれば、参照極として電池缶(5)を利用しているので、参照極の設置による重量の増大はない。

【0010】尚、本発明に係る二次電池の充放電制御方法は、リチウム二次電池を対象とする充放電に実施することによって、大きな効果が得られる。

#### [0011]

【発明の効果】本発明に係る二次電池の充放電制御方法によれば、充放電に伴う電池の劣化を効果的に防止することが出来る。又、本発明に係る二次電池の充放電制御方法によれば、重量エネルギー密度を低下させることなく、電池の劣化を防止することが出来る。

#### [0012]

【発明の実施の形態】以下、本発明を円筒型リチウムイオン二次電池に実施した形態につき、図面に沿って具体的に説明する。

#### 【0013】第1実施例

図1に示す如く、本実施例の対象とする円筒型リチウムイオン二次電池(1)は、筒体(50)の両開口部に封口板(51)(51)を固定して、円筒状の電池缶(5)を構成し、該電池缶(5)の内部には、正極(63)と負極(61)の間にセパレータ(62)を介在させてなる巻き取り電極体(6)を収容すると共に、電解液を注入して構成されている。電池缶(5)の両封口板(51)(51)には、正極外部端子(16)及び負極外部端子(17)が、封口板(51)を貫通して取り付けられており、巻き取り電極体(6)の正極(63)から伸びる複数本の正極集電タブ(7)が正極外部端子(16)へ接続されると共に、巻き取り電極体(6)の負極(61)から伸びる複数本の負極集電タブ(70)が負極外部端子(17)へ接続されている

【0014】各外部端子(16)(17)は、電池缶(5)の封口板(51)に開設された中央孔には、一対のバッキン部材(12)(13)からなる絶縁パッキン(14)が装着され、封口板(51)と各外部端子(16)(17)の間の電気的絶縁と気密を保っている。各外部端子(16)(17)の両端部には、ナット(15)(15)が螺合し、これらのナット(15)(15)の締め付けによ

って絶縁パッキン(14)を挟圧している。

【0015】又、電池缶(5)の負極側の封口板(51)には、絶縁パッキン(18)を介してロッド(19)が貫通しており、該ロッド(19)の缶内端部には、参照極(2)が取り付けられると共に、缶外端部には、参照極外部端子(21)が取り付けられている。尚、参照極(2)、ロッド(19)、及び参照極外部端子(21)の材質としては、リチウム金属が用いられているが、その他、リチウム合金、白金、金、炭素材料、金属酸化物等を採用することが出来る。

【0016】そして、正極外部端子(16)と参照極外部端子(21)は電位差計(3)に接続されて、正極(63)と参照極(2)の電位差が測定される。又、負極外部端子(17)と参照極外部端子(21)は電位差計(31)に接続されて、負極(61)と参照極(2)の電位差が測定される。

【0017】図3は、円筒型リチウムイオン二次電池 (1)の充放電を制御するための回路構成を表わしており、円筒型リチウムイオン二次電池(1)の正極外部端子 (16)及び負極外部端子(17)は、充放電回路(4)に接続されて、放電時には、リチウムイオン二次電池(1)から充放電回路(4)へ電流が供給され、充電時には、充放電回路(4)からリチウムイオン二次電池(1)へ電流が供給される。

【0018】前述の如く、円筒型リチウムイオン二次電池(1)の正極外部端子(16)と参照極外部端子(21)は電位差計(3)へ接続され、負極外部端子(17)と参照極外部端子(21)は電位差計(31)へ接続されている。又、リチウムイオン二次電池(1)の正極外部端子(16)と負極外部端子(17)は電位差計(32)へ接続され、正極外部端子(16)と負極外部端子(17)の電位差が計測されている。各電位差計(3)(31)(32)によって計測された電位差は、マイクロコンピュータからなる制御回路(41)へ供給されている。

【0019】制御回路(41)は、前記電位差の計測データに基づいて、充放電回路(4)の充電動作及び放電動作を 制御するための充放電制御信号Cを作成し、充放電回路 (4)へ供給している。

【0020】図4及び図5は、前記制御回路(41)による充電時及び放電時の制御手続きを表わしている。充電時には、図4に示す如く、先ず、ステップS1にて、正極と負極の電位差(電池電圧)が4.2 V以下であるかどうかを判断し、イエス(Y)の場合は、ステップS2に移行して、正極と参照極の電位差(リチウム基準の正極電位)が4.3 V以下であるかどうかを判断し、イエスの場合は、更にステップS3に移行して、負極と参照極の電位差(リチウム基準の負極電位)が0.1 V以上であるかどうかを判断する。ここで、イエスと判断されたときは、ステップS4にてハードディスク内に電位データを記録した後、ステップS1に戻って同様の判断を繰り返す。その後、充電が進んで、ステップS1、ステップS2、或いはステップS3にてノー(N)と判断されたときは、ステップS5にて充電を終了し、充電休止状態に移行す

る。

【0021】一方、放電時には、図5に示す如く、先ず、ステップS11にて、正極と負極の電位差(電池電圧)が2.7 V以上であるかどうかを判断し、イエス(Y)の場合は、ステップS12に移行して、正極と参照極の電位差(リチウム基準の正極電位)が3.6 V以上であるかどうかを判断し、イエスの場合は、更にステップS13に移行して、負極と参照極の電位差(リチウム基準の負極電位)が1.0 V以下であるかどうかを判断する。ここで、イエスと判断されたときは、ステップS14にてハードディスク内に電位データを記録した後、ステップS11に戻って同様の判断を繰り返す。その後、放電が進んで、ステップS11、ステップS12、或いはステップS13にてノー(N)と判断されたときは、ステップS15にて放電を終了し、放電休止状態に移行する。【0022】ト記第1ま放例の充放課制御方法により

【0022】上記第1実施例の充放電制御方法によれば、参照極(2)と正極外部端子(16)の電位差と、参照極(2)と負極外部端子(17)の電位差の両方を常時監視して、充電及び放電を制御するので、充電時における負極表面へのリチウム金属の析出、充放電時における正極結晶構造の崩壊、更には充電時における負極表面上での電解液分解等の副反応による容量劣化を抑制することが出来、これによって電池の劣化を効果的に防止することが出来る。

#### 【0023】第2実施例

図2に示す如く、本実施例の充放電制御方法が対象とする円筒型リチウムイオン二次電池(1)は、第1実施例における円筒型リチウムイオン二次電池(1)と電池自体の構造は同一であるが、参照極として、電池缶(5)が利用されている。尚、電池缶(5)の材質としては、アルミニ

ウムが用いられているが、その他、ステンレス鋼、ニッケルメッキの施されたステンレス鋼、マグネシウム合金 等を採用することが出来る。

【0024】電池缶(5)の封口板(51)には、参照極外部端子(22)が直接に取り付けられており、正極外部端子(16)と参照極外部端子(22)は電位差計(3)に接続されて、正極(63)と電池缶(5)の電位差が測定される。又、負極外部端子(17)と参照極外部端子(22)は電位差計(31)に接続されて、負極(61)と電池缶(5)の電位差が測定される。

【0025】円筒型リチウムイオン二次電池(1)の充放電を制御するための回路構成は、図3に示すものと基本的に同一であり、上記電位差計(3)(31)によって計測された電位差に基づく充放電の制御も、図4及び図5に示すものと基本的に同一である。

【0026】上記第2実施例の充放電制御方法によれば、参照極の設置による重量の増大がないために、重量エネルギー密度を低下させることなく、上記第1実施例の充放電制御方法と同様に、電池の劣化を効果的に防止することが出来る。

【0027】表1は、上記第1実施例における参照極(2)に採用し得る各種の材料を示し、表2は、上記第2 実施例における電池缶(5)に採用し得る各種の材料を示している。又、表3は、参照極(2)及び電池缶(5)として各材料を採用した場合の参照極基準の適正電位範囲を表わしており、この範囲を逸脱したとき、充放電を停止する必要がある。

[0028]

【表1】

<b>9</b> 58	<b>参照極</b>	
発明慧池A-1	リチウム金属	
発明電池A 2	リチウムアルミニウム合金	
発明電池A3	白金	
発明電池A 4	金	
発明電池A5	天然黒鉛 (銀箔に塗布)	
免明電池A6	スズ酸リチウム (領箔に途布)	
発明電池八7	二三酸化鉄 (網箔に塗布)	

#### 【表2】

電池	参照極	
発明電池B1	アルミニウム	
発明電池B 2	ステンレス	
発明電池B3	ステンレス (ニッケルメッキ)	
発明電池B4	マグネシウム合金(AZ91)	

【表3】

<b>毛</b> 池	正極使消範囲	負極使用範囲
発明電池A 1	3.7V~4.3V	1. 0V~0. IV
発明電池A 2	3, 6V~4. 2V	0. 9Y~0. OV
発明電池A3	1.97~2.57	-0. 8V~-1. 7V
発明電池A4	1, 8V~2. 4V	-0. 9V~-1. 8V
発明整池 🗡 5	0. 9V~1. 5V	-1.8V~-2.7V
完明電池A 6	0. 9V~1. 5V	-1. 8V~-2. 7V
発明整池A7	0.9V~1.5V	-1. 8V~-2. 7V
発明確治31	1.9V~2.5V	-0. 8V1. 7V
発明電池B2	2. OV~2. 6V	-0. 7V~-1. 6V
発明電池B3	2. OV~2. 6V	-0. 7V~-1. 6V
発明電池B4	0.9V~1.5V	-1. 8V~-2. 7V

#### 【0029】充放電試験

上記本発明に係る円筒型リチウムイオン二次電池(1)を 以下の工程を経て試作し、充放電試験を行なって、効果 を確認した。

【0030】 [正極の作製]リチウムの水酸化物とコバル トの水酸化物とを混合し、これを空気中80℃で24時 間焼成して、正極活物質としてのLiCoO2を得た。 この正極活物質と導電剤としての人造黒鉛とを重量比9 0:5で混合し、正極合剤を得た。又、結着剤であるポ リフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドン(N MP)に溶解させて、NMP溶液を調製した。そして、 正極合剤とポリフッ化ビニリデンの重量比が95:5に なるように正極合剤とNMP溶液を混練して、スラリー を調製した。このスラリーを正極集電体としてのアルミ ニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、1 50℃で2時間の真空乾燥を施して、正極を作製した。 【0031】[負極の作製]黒鉛塊(d002=3.356 Å; Lc>1000Å)に空気流を噴射して、ジェット 粉砕を施し、これによって得られた粉末をふるいにかけ て、平均粒径18μmの黒鉛粉末を得た。又、結着剤で あるポリフッ化ビニリデンをNMPに溶解させて、NM P溶液を調製した。そして、黒鉛粉末とポリフッ化ビニ リデンの重量比が90:10になるように両者を混練し て、スラリーを調製した。このスラリーを負極集電体と しての銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、 150℃で2時間の真空乾燥を施して、負極を作製し

た。

【0032】[電解液の調製]エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1で混合した溶媒に、 $LiPF_6$ を1mol/Lの割合で溶かして電解液を調製した。

【0033】[電池の組立]上記の様にして作製した正極と負極の間に、イオン透過性を有するポリエチレン製の 微多孔膜からなるセパレータを介在させて、これを渦巻き状に巻き取り、巻き取り電極体を作製した。そして、該巻き取り電極体を直径40mm、長さ150mmの電池缶の内部に収容して、図1に示す構造の実施例電池1(A1~A7)と、図2に示す構造の実施例電池2(B1~B4)とを組み立てた。又、実施例電池1(A1)と同一構造の比較例電池1~3を組み立てた。

【0034】[充放電試験方法]充放電は4.0Aの定電流で行ない、充電→30分休止→放電→30分休止のサイクルを繰り返す充放電サイクル試験を行なった。

【0035】充放電サイクル試験においては、下記表4に示す条件を使用した。尚、表4中の条件において、(a)は電池電圧に基づく制御(図4のステップS1、図5のステップS11)を表わし、(b)は正極電位に基づく制御(図4のステップS2、図5のステップS12)を表わし、(c)は負極電位に基づく制御(図4のステップS3、図5のステップS13)を表わしている。

[0036]

【表4】

	条 件		
·	充電時	放電時	
(実施例1、2)	(a) (b) (c)	(a) (b) (c)	
(比較例1)	(a)	(a)	
(比較例2)	(a) (c)	(e) (c)	
(比較例3)	(a) (c)	(a)	

【0037】表4の如く、実施例電池1(A1)及び実施 例電池2(B1)については、図4及び図5に示す全ての 制御を実行したこれに対し、比較例電池1については、

充電時及び放電時に、電池電圧のみに基づく制御(ステップS1及びステップS11)のみを実行した。比較例電池2については、充電時及び放電時に、電池電圧に基

## (6) 開2001-15177 (P2001-15177A)

づく制御(ステップS1、ステップS11)と、負極電位に基づく制御(ステップS3、ステップS13)とを実行し、正極電池に基づく制御は省略した。更に、比較例電池3については、充電時は、電池電圧に基づく制御(ステップS1)と、負極電位に基づく制御は省略した。又、放電時は、電池電圧に基づく制御(ステップS11)のみを

実行し、正極電位に基づく制御と負極電位に基づく制御 は省略した。

【0038】上記の条件の下で充放電サイクル試験を行ない、初期放電容量と、200サイクル後の放電容量を 測定し、劣化率を算出した。その結果を表5に示す。 【表5】

•	初期容量 (Ah)	200 サイクル後の容量 (Ah)	劣化率 (%/サイクル)
(実施例1)	13.5	12.9	0.022
(実施例2)	13.5	12.9	0.022
(比較例1)	13.5	11.9	0.059
(比較例2)	13.5	12.3	0.044
(比較例3)	13.5	12.2	0.048

【0039】表5から明らかな様に、比較例1に対して 負極電位に基づく充電制御を加えた比較例3や、比較例 3に対して負極電位に基づく放電制御を加えた比較例2 では、若干の効果は認められるが、その効果は不十分な ものとなっている。尚、比較例1よりも比較例3のサイ クル特性が優れているのは、充電時の負極表面へのリチ ウム金属の析出が抑制され、また、比較例3よりも比較 例2のサイクル特性が優れているのは、放電時の負極表 面上での電解液分解等の副反応による容量劣化が抑制さ れたためと考えられる。

【0040】一方、比較例2に対して更に正極電位に基づく充電制御及び放電制御を加えた実施例1(A1)及び実施例2(B1)では、サイクル特性が大きく改善されており、本発明の充放電制御の有効性が実証された。尚、比較例2より実施例1及び2のサイクル特性が優れているのは、充放電時の正極結晶構造の崩壊が抑制されたためと考えられる。特に実施例2(B1)の電池は、参照極として電池缶自体を採用しているので、参照極の設置による重量の増大がなく、重量エネルギー密度の点で有利である。尚、電池A2~A7、B2~B4についても、それぞれ電池A1、B1と同じ特性を示すことを確認した。

【0041】尚、本発明の各部構成は上記実施の形態に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。例えば、充放電制御の基礎となる電位差の測定は、上述の如く実測値を採用する方式に限らず、過去の電位差データから予測する方式を採用するこ

とも可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例における円筒型リチウムイオン二次電池の断面図である。

【図2】本発明の第2実施例における円筒型リチウムイオン二次電池の断面図である。

【図3】本発明に係る充放電制御のための回路構成を示すブロック図である。

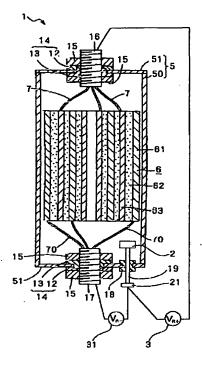
【図4】本発明に係る充電制御の手続きを示すフローチャートである。

【図5】本発明に係る放電制御の手続きを示すフローチャートである。

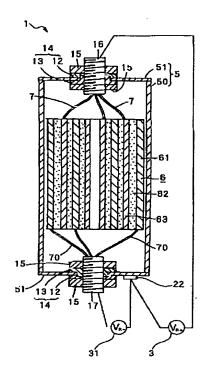
#### 【符号の説明】

- (1) 円筒型リチウムイオン二次電池
- (5) 電池缶
- (50) 簡体
- (51) 封口板
- (6) 巻き取り電極体
- (63) 正極
- (61) 負極
- (16) 正極外部端子
- (17) 負極外部端子
- (2) 参照極
- (21) 参照極外部端子
- (3) 電位差計
- (31) 電位差計

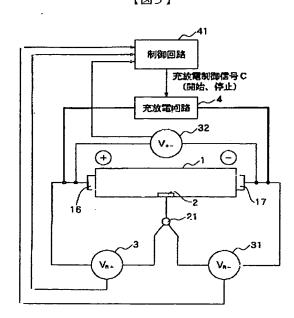
【図1】



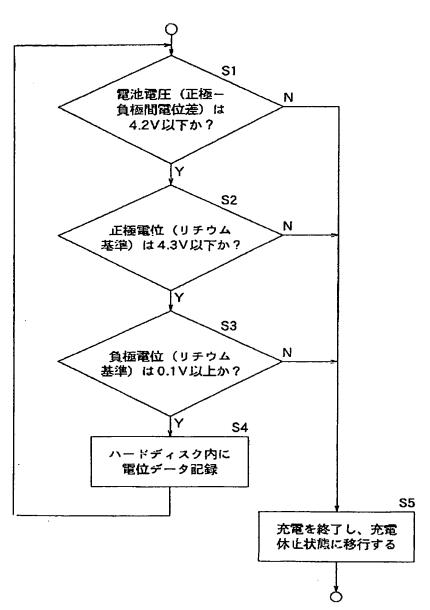
【図2】



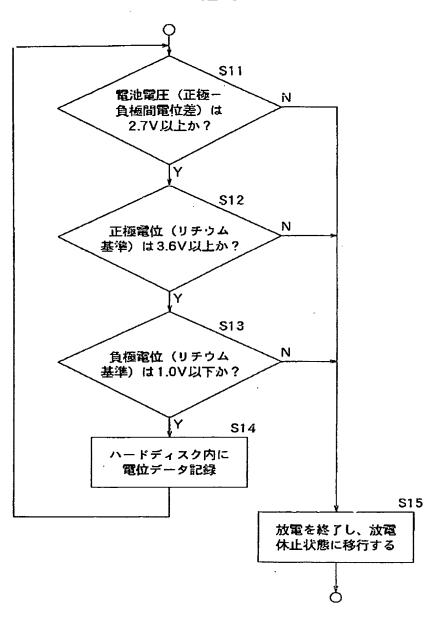
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

FΙ

(参考)

HO1M 10/40

HO1M 10/40

Z

(72)発明者 柳井 敦志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内

(72)発明者 船橋 淳浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内

## (10) 月2001-15177 (P2001-15177A)

(72) 発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5G003 AA01 BA01 CA11 DA07 DA13

EA06

5H011 AA07 AA13 CC06 DD07 EE01

FF04

5H014 AA06 EE05 EE07 EE10

5H029 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05

AM07 BJ02 BJ14 BJ27 DJ01

DJ02 EJ01 EJ04 EJ05 HJ12

5H030 AA03 AA04 AS20 BB01 BB21

FF43 FF44 FF69